BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DES

PARACYMYLPHENYLKETONS.

INAUGURALDISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I/B.

VON

FRANZ HARTMANN
MÜNCHEHAGEN (PROV. HANNOVER).

FREIBURG I. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0072

Bei der Wichtigkeit, welche heute das künstliche Alizarin in der Farbenindustrie einnimmt, ist es von eminentem Interesse, diejenigen Körper genauer zu kennen, welche event. als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Homologen des $\alpha\beta$-Dioxyanthrachinons benutzt werden können.

Bezüglich der Gewinnung des β-Methylanthracens durch Anhydrisirung des Paraxylylphenylketons [1]) wies bereits A. Claus [2]) auf die Möglichkeit hin, auch andere alkylirte Anthracene aus denjenigen alkylirten Diphenylketonen zu erhalten, welche der Ketonbindung gegenüber eine Methylgruppe in der Ortho-Stellung enthalten.

Zu den Letzteren gehört auch das nachstehend bearbeitete p-Cymylphenylketon, welches durch Anhydrisirung ein β-Propyl-Anthracen liefern müsste, und wird es in diesem Sinne Hauptaufgabe dieser Arbeit sein, nachzuweisen, in wie fern die angedeutete Reaction Anspruch auf Allgemeinheit machen kann.

Unter den zur Darstellung aromatischer und conjugirter Ketone bekannten Synthesen verdient die von Friedel und Crafts angegebene[3]) die meiste Beachtung.

Trotzdem nun diese Chloraluminium-Reaction bereits seit einigen Jahren als Darstellungsmethode benutzt wird, so scheinen dennoch die Bedingungen, unter welchen auf bequemen Wegen ein möglichst reines Product in thunlichst guter Ausbeute gewonnen wird, nicht allgemein

[1]) Elbs und Larssen. B. B. XVII. 2847 b.

[2]) B. B. XVIII. 1797.

[3]) Compt. rend. 1877. 1392. 1450.

bekannt zu sein, wie dies aus den hohen Preisen erhellt, welche augenblicklich noch für die mittelst Aluminiumchlorid synthetisch hergestellten Substanzen gefordert wird.

Auf pag. 15 bis 16 ist eine durch mehrfache Versuche erprobte Methode angegeben, welche, wie aus Nachstehendem ersichtlich, mit einigen wenigen Ausnahmen, allgemeine Anwendung finden kann.

Was den Einfluss betrifft, welchen die Art des Kohlenwasserstoffes, des Halogens und der für den Wasserstoff eingelagerten Atome und Atomgruppen auf den Gang der Friedel-Crafts'schen Synthese ausübt, so mögen hier noch folgende Bemerkungen Platz finden. [1])

Gut reagiren Benzol und alkylirte Benzole weniger gut Diphenyl und Kohlenwasserstoffe der Diphenyl-Methanreihe[2]), schlecht Phenanthren und Naphtalin.

Mit Anthracen sind keine definirbaren Producte erhalten worden.

Negative Gruppen im Kohlenwasserstoffe erschweren die Reaction. Dichlorhydrin bildet, wenn man Aluminiumchlorid und Benzol darauf einwirken lässt, sehr beständige Doppelverbindungen [3]), während Phenole sehr gut reagiren (Gewinnung von Aurin und Leukarin aus Phenol, Chlorpikrin und Aluminiumchlorid).

Weniger gut reagiren halogenisirte Kohlenwasserstoffe, natürlich mit „aromatisch" gebundenem Halogen, da die in „fetter" Bindung befindlichen Halogenatome durch Aluminiumchlorid herausgenommen werden, sowie Säuren, bei welchen die Neutralisirung der Carboxylgruppe durch Veresterung wenig Einfluss hat.

---

[1]) Soweit im Folgenden bei Aufführung der einzelnen Reactionen Quellen nicht angegeben sind, rühren die Beobachtungen von Herrn Privatdocenten Dr. Elbs her.

[2]) Elbs und Wittich Berl. Ber. XVII. 705—706.

[3]) Claus und Mercklin Berl. Ber. XVIII. 2932 b.

Fast ganz unangegriffen bleiben Nitrokörper (Nitrobenzol, o und p Nitrotoluol, Nitronaphtalin etc.).

Aldehyde liefern sehr complicirte Producte, weil das Aluminiumchlorid zum Theil die Aldehydgruppe reducirt.

Amidogruppen stören sehr; denn die bei der Reaction auftretende Salzsäure lagert sich an, und die so gebildeten salzsauren Salze scheiden sich, weil unlöslich in Schwefelkohlenstoff, als dicke breiige Niederschläge aus, welche gar nicht oder nur sehr unvollständig in Umsetzung gehen.

Was die in Reaction gebrachten Halogenderivate anbelangt, so sind im Allgemeinen Chloride und Bromide gleichwerthig. Jodide eignen sich schlecht.

Bei Bromiden Aluminium-Bromid, statt -Chlorid anzuwenden, scheint keine wesentlichen Vortheile zu bieten. Man stellt sich das Aluminiumbromid am besten in der Weise dar, dass man gekörntes rohes Aluminium mit Schwefelkohlenstoff übergiesst und allmählig die berechnete Menge Brom zusetzt. Sobald der überstehende Schwefelkohlenstoff entfärbt ist, kann die Masse verwendet werden.

Einfache Halogenalkyle und Säure-Chloride reagiren gut. Vorsicht ist nöthig bei Chloriden mit aromatischen Kohlenwasserstoffresten, da solche leicht unter sich in Reaction treten. In diesem speciellen Falle ist ein Ueberschuss an Kohlenwasserstoff und sehr wenig Aluminium-Chlorid rathsam; z. B. bei der Darstellung von Diphenylmethan, Phenyltoluylmethan aus Benzylchlorid und Benzol, Toluol etc. [1])

Sind mehrere reactionsfähige Halogenatome in einem Molecül enthalten, so treten in beträchtlicher Menge Nebenproducte auf, auch wenn an einem Kohlenstoffatome nicht mehr als ein Halogenatom gebunden ist; zugleich

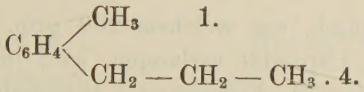
[1]) E. und O. Fischer, Annalen 194, 253.

geht die Umsetzung schwerer vor sich und erfordert mehr Aluminiumchlorid.

Gechlorte Aldehyde und Säuren liefern ein complicirtes Gemenge von Körpern und reagiren überhaupt nicht leicht.

Negative Gruppen im Molecül des Chlorides schaden nicht, erleichtern im Gegentheil oft die Reaction, indem sie die Halogenatome beweglicher machen. So reagirt Chlorpikrin: CCl^3NO^2 besser, als Chloroform: $CHCl^3$, und aus Metanitrobenzoylchlorid und Paraxylol erhält man in sehr guter Ausbeute *m* Nitrophenyl — *p* Xylylketon.

Darstellung des Paramethylnormalpropylbenzols.

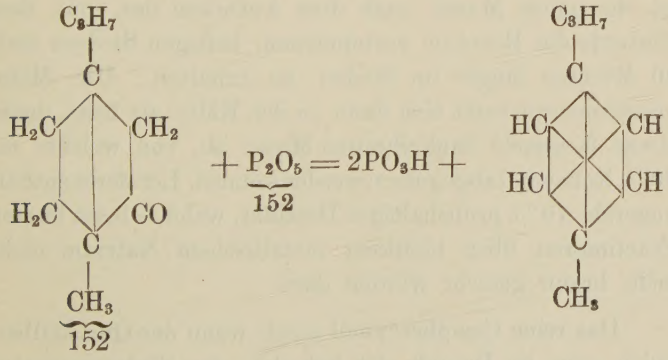


p-Cymol

Da die Materialunkosten von 100 grm. Cymol sich nur auf ca. 2 Mrk. belaufen, der Einkaufspreis für dieselbe Menge jedoch 8 Mrk. beträgt, so habe ich die zu meiner Arbeit nöthige Quantität von 1,500 Ko. mit Vortheil selbst dargestellt.

Bei der Herstellung des *p* Cymols wurde im Allgemeinen nach der von Fittica[1]) angegebenen Vorschrift gearbeitet, indem mit Hilfe von Aether gepulverter Laurineen-Campher mit Phosphorsäureanhydrid in solchem Verhältnisse gemischt wurde, dass die Bildung von Metaphosphorsäure neben Cymol theoretisch gesichert war.

Von beiden Componenten wurden gleiche Theile genommen; denn:



[1]) Annalen der Chemie 172, 307.

Die Mischung der beiden Substanzen gelingt am leichtesten bei niederer Temperatur; bei höherer ballt sich die Phosphorsäure leicht zusammen, und ausserdem würde man auch der in der Atmosphäre enthaltenen Wasserdämpfe wegen etwas mehr Phosphorpentoxyd nehmen müssen.

Das Gemisch, von welchem 200 grm. einen Kolben von 500 ccm. Capacität verlangen, wird im Sandbade am Rückflusskühler gelinde erwärmt. Sehr bald beginnt eine schwache Reaction, welche sich durch Bräunung des Kolbeninhaltes vom Boden aus kundgiebt und ziemlich schnell verbreitet. Man entfernt dann die Flamme und erwartet das Ende der Reaction, während welcher man an Stelle eines Kühlers ein langes Glasrohr verwendet. Von der fest am Boden sitzenden Metaphosphorsäure entfernt man das rohe Cymol durch Abgiessen, kocht das Letztere zur Zersetzung noch etwa vorhandenen, im Cymol gelösten Camphers zweimal über wenig Phosphorsäure-Anhydrid und destillirt schliesslich zwei bis dreimal über blankes Natrium.

Da nach zweimal angestellten Versuchen meinerseits statt der von Fittica angegebenen 60—80% stets nur 15—20% resultirten, so fand ich, dass es von Vortheil ist, die ganze Masse nach dem Aufhören des, mit dem Eintritte der Reaction verbundenen, heftigen Siedens noch 20 Minuten länger im Sieden zu erhalten. Die Metaphosphorsäure setzt sich dann in der Kälte als feste, heiss etwas fliessende dunkelbraune Masse ab, von welcher ca. 90% Rohcymol abgegossen werden können. Letzteres enthält ungefähr 70% probehaltiges Destillat, welches beim letzten Fractioniren über blankem metallischem Natrium nicht mehr braun gefärbt werden darf.

Das reine Camphercymol zeigt, wenn der Quecksilberfaden ganz im Dampfe sich befindet, eine Siedetemperatur von 173—175°C.

Die Analyse des bei 175° C siedenden Kohlenwasserstoffes ergab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz: 0,2801 grm.
Gefundene CO_2: 0,9172 grm., entsprechend C: 0,25014 grm.
Gefundenes H_2O: 0,2695 grm., entsprechend H: 0,02994 grm.

Gefunden:	Berechnet:
89,34 % C., 10,68 % H.	89,55 % C., 10,44 % H.

Darstellung des Paracymylphenylketons:

$$C_6H_5 — CO — C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 & 1. \\ C_3H_7 & 4. \end{matrix}$$

Bereits vier Jahre vor dem Bekanntwerden der Friedel-Crafts'schen Synthese, im Jahre 1873, wurde von Kollarits und Merz[1]) das p-Cymylphenylketon durch eine Reaction gewonnen, welche für die Darstellung aromatischer Ketone ziemlich allgemein anwendbar ist, nämlich durch Erhitzen von Cymol, Benzoësäure und Phosphorsäure-Anhydrid, Ausziehen der Reactionsmasse mit Ligroin, Ausschütteln mit Natronlauge etc. Die Ausbeute war jedoch sehr gering; so lieferte eine Mischung von 100 grm. Benzoësäure, 110 grm. Cymol und ebensoviel Phosphorpentoxyd nur 25 grm. Keton.

Zur Gewinnung des p-Cymylphenylketons mittelst der Friedel-Crafts'schen Reaction wurden von mir zwei verschiedene Methoden angewandt:

a) Erhitzen einer Mischung des Kohlenwasserstoffes mit dem betr. Säurechlorid und einer progressiv erhöhten, aber immer geringeren Menge von Aluminium-Chlorid, als das Gewicht des angewandten Säurechlorides beträgt.

b) Einwirkenlassen einer Mischung von Kohlenwasserstoff und dem betr. Säurechloride auf eine dem Letzteren gleiche Quantität Aluminiumchlorid unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel.

I. Methode.

1. Versuch. Paracymol und Benzoylchlorid wurden in molecularem Verhältnisse gemischt, die Mischung nach allmähligem Eintragen von Aluminiumchlorid so lange erhitzt, bis die Entwickelung von Chlorwasserstoff-

[1]) Berl. Ber. VI. 546.

säure nachgelassen hatte; dann wurde vorsichtig mit Wasser zersetzt.

Die gelbliche breiartige Masse wurde darauf mit Wasserdämpfen destillirt, einerseits, um das nicht in Reaction getretene Cymol zu entfernen, andrerseits, um das noch unzersetzte Benzoylchlorid zu Salzsäure und Benzoësäure umzusetzen. Die zurückbleibende Verbindung des Ketons mit Aluminiumhydroxyd wurde nun mit verdünnter Kalilauge gewaschen, welche alles Aluminiumhydrat als Kalium-Aluminat ($Al_2O_4K_2$) und alle Benzoësäure als Kaliumbenzoat in Lösung brachte, während das Keton, als braunes Oel abgeschieden, durch Ausschütteln mit Aether gewonnen wurde.

Bei der Darstellung wurde eine Mischung von 20 grm. p-Cymol und 20 grm. Benzoylchlorid mit aufgesetztem Kühler bei Wasserbad-Temperatur erhitzt, nach und nach mit 4 grm. Aluminiumchlorid versetzt und noch $1^1/_2$ Stunde weiter erwärmt.

Nachdem die Salzsäure-Entwickelung nachgelassen, wurden vorsichtig 100 grm. Wasser durch den Kühler zugemischt. Durch den Geruch waren jetzt sowohl Cymol, als auch Benzoylchlorid deutlich wahrnehmbar, was sich auch insofern bestätigte, als beim darauf vorgenommenen Destilliren mit Wasserdämpfen neben 6 grm. p-Cymol auch noch bedeutende Mengen von Benzoësäure erhalten wurden. Das zurückbleibende Keton bildete wegen der geringen Menge angewandten Aluminiumchlorides keine feste, sondern eine halbflüssige Masse, aus welcher nach dem Durchschütteln mit verdünnter Kalilauge das reine Keton durch Aether isolirt wurde. Beim Fractioniren wurden als Ausbeute 7 grm. eines braungelben, dickflüssigen Produktes (ca. 20 % der theoretischen Ausbeute) erzielt.

II. Versuch. Die Gewichtsmengen von p-Cymol, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid waren dieselben,

wie bei Versuch I. Doch wurde das Erhitzen dieses Mal im Oelbade vorgenommen und die Mischung $1^1/_2$ Stunde hindurch auf einer Temperatur zwischen 110 bis 118° C. erhalten. Beim Destilliren resultirten wiederum ca. 5 gr. p-Cymol, während der abgekühlte Kolbeninhalt völlig durchsetzt war von ausgebildeten Benzoësäure-Krystallen. Die Ausbeute an Keton war die gleiche wie bei Versuch I.

III. Versuch. Da die bei den Versuchen I und II auftretenden grossen Mengen unzersetzten Cymols und Benzoylchlorides darauf schliessen liessen, dass vielleicht die Quantität von Aluminiumchlorid zu gering sei, so wurden bei diesem Versuche alle Bedingungen des Versuches II innegehalten, mit Ausnahme der Menge des Aluminiumchlorides, welche von 4 grm. auf 10 grm. erhöht wurde. Es schien diese Menge genügend zu sein, da nur wenig Cymol mit Wasserdämpfen überging und die Menge der vom unzersetzten Benzoylchlorid herrührenden Benzoësäure auch nicht bedeutend war. Dennoch war die Ausbeute gegen die früheren Versuche kaum verändert.

Bei einem IV. Versuche wurde die aus 20 grm. Cymol, 20 grm. Benzoylchlorid und 10 grm. Aluminiumchlorid hergestellte Mischung zunächst 3 Stunden auf 110—120° C. und schliesslich 3 Stunden auf 150—170° C. im Oelbade erhitzt.

Auch hier betrug die Menge des gewonnenen Ketons nur ca. 22% der theoretischen Ausbeute, obgleich die Quantitäten von übergegangenem p-Cymol und abgeschiedener Benzoësäure nicht gross waren.

Nachdem noch bei einem V. Versuche die Temperatur von 170 auf 200° C. erhöht worden, ohne sonderliche Besserung der Ausbeute, so wurde dieser Weg, das Paracymylphenylketon in grösserem Masse darzustellen, als unpraktisch verlassen.

II. Methode.

Die für die Friedel-Crafts'sche Reaction schon

von J. Klein [1]) vorgeschlagene Verdünnung der Reactionsmasse mit Schwefelkohlenstoff bewährte sich auch bei der Darstellung des p-Cymylphenylketons sehr gut.

Nur war ich genöthigt, die Menge von Aluminiumchlorid gegenüber den früheren Versuchen, nach welchen ich eine geringere Menge als die des betr. Säurechlorides für genügend gehalten hatte, zu verdoppeln, d. h. ebensoviel Aluminiumchlorid zu verwenden, als die Menge des angewandten Benzoylchlorides betrug.

Auf Grund von 16 Versuchen, bei welchen sowohl die Mengen der einzelnen Componenten, als auch die Temperatur und Dauer der ganzen Reaction systematisch verändert wurden, bin ich zu folgendem **Schlussresultate** gekommen.

In einem ca. 1000 ccm. fassenden, mit aufrecht stehendem Kühler versehenen Rundkolben werden 70 grm. Aluminiumchlorid mit 200 grm. entwässertem Schwefelkohlenstoff überschichtet und in Portionen von je 3 grm. eine Mischung hinzugefügt, welche aus 60 grm. Cymol und 60 grm. Benzoylchlorid zusammengesetzt ist.

Bevor neue Mengen der letztgenannten Körper eingetragen werden, hat man darauf zu achten, dass die Salzsäure-Entwickelung nicht mehr zu stürmisch ist. 120 grm. der obigen Mischung erfordern ca. 10 Stunden zum Eintragen. Ist es möglich, im directen Sonnenlichte zu operiren, so wird die Ausbeute wesentlich vergrössert.

Da es ferner Hauptsache ist, das Aluminiumchlorid vor Feuchtigkeit zu schützen, so wird auf dem Kühler noch ein Chlorcalcium-Rohr angebracht.

Die ganze Masse wird alsdann im Wasserbade weiter erhitzt, bis die Salzsäure-Entwicklung völlig nachgelassen hat. Man überlässt nun, nachdem man zweckmässig mit der letzten Operation Morgens begonnen, den Kolbeninhalt

---

[1]) Freiburger Dissert. 1884.

die Nacht über sich selbst und fügt am nächsten Tage vorsichtig in Portionen von 5 grm. unter Abkühlung und öfterem Umschütteln ca. 200 grm. Wasser durch den Kühler hinzu.

Unter heftigem Sieden des Schwefelkohlenstoffes entweichen nun abermals bedeutende Mengen von Salzsäuregas, während das gebildete Keton mit dem beim Wasserzusatz entstandenen Aluminiumhydroxyd eine Anfangs gelbe, breiartige Verbindung eingeht, welche bei dem folgenden Destilliren mit Wasserdämpfen sich klossartig ballt. Der zuerst übergehende Schwefelkohlenstoff wird in einer Vorlage aufgefangen, welche zu einem Drittheil mit Wasser gefüllt ist, um einerseits eine Verdunstung des im Wasser sofort untersinkenden Schwefelkohlenstoffes, andererseits eine Lösung des später übergehenden Cymols im bereits übergegangenen Schwefelkohlenstoff zu verhindern.

Um die Menge des unzersetzten Cymols zu verringern, kann man auch etwas mehr als ein Molecül Benzoylchlorid verwenden, da ein event. Ueberschuss des Letzteren insofern nicht störend wirkt, als die möglicherweise nach folgender Gleichung entstehende Benzoylbenzoësäure:

$$2\,C^6H^5—CO—Cl\,(+\,Al^2Cl^6) = HCl + \underbrace{C^6H^5—CO—C^6H^4—CO—Cl.}$$

$$C^6H^5—CO—C^6H^4—CO—Cl + H^2O = HCl + \underbrace{C^6H^5—CO—C^6H^4COOH.}$$

durch Natronlauge später entfernt wird.

Beginnt der Kolbeninhalt, sich zu ballen, so unterbricht man die Destillation und bläst mittelst einer spritzflaschenartigen Vorrichtung den grössten Theil der unter der festen Masse befindlichen Lösung (Al_2Cl_6 und C^6H^5 — COOH) ab und fügt soviel rohe concentrirte Salzsäure hinzu, dass das mit dem Keton verbundene Aluminium-

hydroxyd in Lösung geht. Man destillirt nun weiter, bis kein Cymol mehr übergeht, entfernt die die Salzsäure enthaltende Unterschicht abermals, wie oben angegeben, und setzt zum Keton einen Ueberschuss von verdünnter Natronlauge. Letztere bindet sowohl die freie Salzsäure, als auch die durch Destillation noch nicht völlig entfernte Benzoësäure. Nachdem noch einige Zeit, bis die Siedetemperatur erreicht ist, Wasserdämpfe durchgeleitet sind, lässt man absitzen.

Der Kolbeninhalt besteht nun aus zwei Schichten, einer gelbbraunen, öligen Oberschicht, dem rohen p-Cymylphenylketon, und einer wässrigen, alkalisch reagirenden, mehr oder weniger dunkelgefärbten Unterschicht, einer Lösung von Natriumaluminat, Natriumbenzoat und Natriumchlorid in Wasser. Die Schichten werden im Scheidetrichter getrennt, das Keton in Aether gelöst, die Aetherlösung gewaschen, durch Stehenlassen über Chlorcalcium entwässert und fractionirt destillirt. Das reine

Paracymylphenylketon

bildet eine blassgelbe, im Laufe der Zeit etwas dunkelnde, ricinölartig fliessende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Sie ist löslich in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, Eisessig und fetten Oelen, unlöslich in Wasser, und mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig. Auf letzterer Eigenschaft beruht auch die quantitative Trennung des Ketons vom unzersetzten Cymol mittelst Wasserdämpfen.

Durch längeres Stehenlassen im Eisschranke konnte ein Erstarren nicht bewirkt werden; ebensowenig durch Einstellen in eine Kältemischung (—16° C), in welcher es jedoch so fest wurde, dass ein Glasstab nur langsam einsank.

Bei gewöhnlichem Luftdrucke und mit den gewöhnlichen luftleeren Thermometern lässt sich der Siedepunkt des Ketons nicht genau bestimmen. Bei einem durch

die Bunsen'sche Wasserluftpumpe auf 35 Millimetern reducirtem Drucke siedet es constant bei 223,75°C. (uncorr.)

Mit sauren schwefligsauren Alkalien lässt sich eine krystallisirende Verbindung nicht herstellen.

Das in neuerer Zeit von E. Fischer[1]) als Reagens für eine grosse Anzahl von Ketonen und Aldehyden empfohlene Phenylhydrazin bildet nach der von Fischer für das Benzophenon gegebenen Vorschrift mit dem p-Cymylphenylketon weder in kalter, noch heisser alkoholischer Lösung eine krystallisirende Verbindung: Das entstehende braune Oel erstarrt weder im Eisschranke, noch im Exsiccator über Schwefelsäure.

Ein zweiter Versuch, in der Weise angestellt, dass 1 grm-Keton durch heftiges Schütteln in ca. 200 ccm. Wasser vertheilt und die so erhaltene milchige Flüssigkeit mit dem Reagens versetzt wurde, lieferte ebenfalls ein negatives Resultat. Auch hier bildete sich ein gelbbraunes Oel, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und nach längerer Aufbewahrung ein theerartiges Aeussere annahm.

Da nach Angabe von Fischer die Vereinigung des Phenylhydrazins mit Ketonen am leichtesten in schwach essigsaurer Lösung vor sich geht, so fügte ich zu einer dritten Probe des Ketons einen geringen Ueberschuss von Phenylhydrazin und einige Tropfen Eisessig.[2]) Schon nach Verlauf von einigen Minuten begann an der Oberfläche der Mischung eine Krystallbildung, welche, schnell zunehmend, den gesammten Inhalt des Gefässes nach kurzer Zeit in eine feste Salzmasse verwandelte.

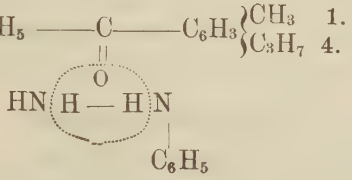
Dieselbe wurde zur Entfernung noch anhaftender Verunreinigungen im Saugfilter zunächst mit 70%tigem Alkohol, alsdann bis zur völligen Entfärbung mit Aether-

[1]) Berl. Ber. XVII. 572

[2]) Gärtner, Freib. Dissert. 1886.

Alkohol gewaschen und ohne Anwendung von Wärme getrocknet.

Das Condensationsproduct, zusammengesetzt nach der Formel:



bildet eine rein weisse krystallinische Masse, welche indessen schon nach wenigen Tagen unter Braunfärbung erweicht und nach ca. 4 Wochen in eine schwarzbraune Flüssigkeit umgewandelt wurde.

Der Schmelzpunkt des frisch dargestellten Präparates liegt bei 168° C. (uncorr.)

Eine nach der Methode von Schwarz mit dem Keton im Verbrennungsofen ausgeführte

Dampfdichtebestimmung

führte zu folgenden Resultaten:

P = angewandte Substanz in grm. = 0,113 grm.

t = Zimmertemperatur = 16° C,

H = auf 0° C. reducirter Barometerstand, = 742 mm.

v = gemessenes Luftvolum in ccm = 11,9 ccm.

Führt man diese Werthe in folgende Formel:

$$D = \frac{P \,.\, 760 \,.\, 1 + 0{,}00366 \,.\, t}{H \,.\, 0{,}001293 \,.\, v}$$

ein, so berechnet sich nach Zusammenziehung der Constanten die Dampfdichte D aus der Formel:

$$D = \frac{0{,}113 \,.\, 1{,}05856 \,.\, 587\,780}{742 \,.\, 11{,}9.}$$

Das Resultat beträgt **7,96** (auf Luft als Einheit bezogen) während die Formel des einfachen Molecüls:

$$C_6H_5 - CO - C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ C_3H_7 & 4 \end{cases}$$

eine Dampfdichte = 8,23 verlangt, welche, auf Wasserstoff berechnet, zu einer Moleculargrösse = 238 führt; gefunden 230,2.

Elementar-Analyse.

0,4164 grm. p-Cymylphenylketon, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten:

1,3088 grm. CO_2, entsprechend 0,35694 grm. C, und 0,2871 grm. H_2O, entsprechend 0,0319 grm. H.

Gefunden:		Berechnet:
85,72 % C.	7,66 % H.	$C_{17}H_{18}O$ = 238:
		85,71 % C. 7,56 % H.

Reduction des p-Cymylphenylketons

zu

Paracymylphenylcarbinol:

$$C_6H_5 - CH(OH) - C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & 1. \\ C_3H7 & 4. \end{cases}$$

30 grm. Keton wurden in 150 grm. 15 %iger alkoholischer Natronlauge gelöst, die Lösung mit 20 grm. Zinkstaub und, um die Wasserstoff-Entwickelung energischer zu machen, mit 2 grm. Eisenpulver versetzt und einige Tage hindurch bei einer Temperatur von 30 bis 40° C. bei Seite gestellt.

Als nach Verlauf dieser Zeit die Wasserstoffentwickelung nachgelassen, wurde die Mischung einige Stunden mit aufgesetztem Kühler im Wasserbade erhitzt, der flüssige Theil des Kolbeninhaltes abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade vom Aethylalkohol befreit. Der Rückstand, welcher den secundären Alkohol neben der Natrium-Zink-Verbindung, $Zn(ONa)_2$, enthält, wurde nun mit Wasser aufgenommen und aus der trüben Lösung das Carbinol durch Aether isolirt.

Die Aetherlösung ergab beim Fractioniren ein blassgelbes, dickflüssiges Oel, welches bei gewöhnlichem Luftdruck bei 327° C. siedet.

Die Ausbeute betrug ca. 17 grm. Alkohol aus 30 grm. Keton.

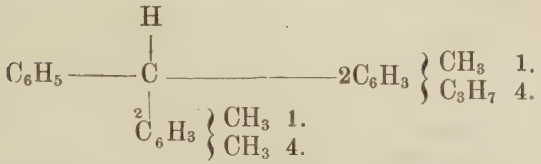
Mehrere Versuche, theils durch kürzere Reactionsdauer, theils durch Reduction in saurer Lösung das Pinakon oder Pinakolin zu erhalten, endeten mit negativem Erfolge.

Elementar-Analyse.

0,4985 grm. Substanz ergaben:
1,5549 grm. CO_2, entsprechend 0,42405 grm. C, und
0,3788 grm. H_2O, entsprechend 0,04209 grm. H.

Gefunden:	Berechnet auf: $C_{17}H_{20}O$
85,04 % C; 8,44 % H.	85,00 % C, 8,33 % H.

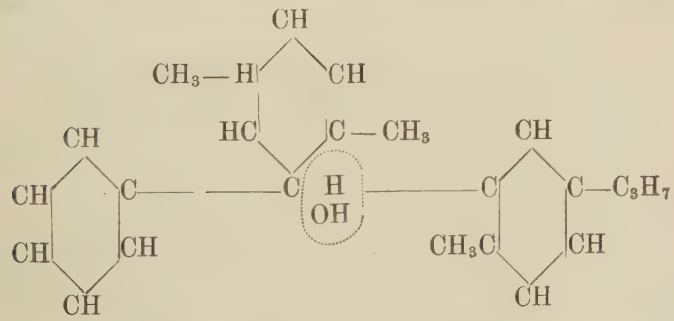
Paraxylylparacymylphenylmethan.



Da der secundäre Alkohol nur zwei Wasserstoffatome mehr enthält, als das ihm entsprechende Keton, mithin durch die Verbrennung das Carbinol nicht mit genügender Sicherheit identificirt ist, so wurde zum sicheren Nachweis des secundären Alkohol's dieses Derivat desselben mit Paraxylol dargestellt.

30 grm. Paracymylphenylcarbinol wurden in 30 grm Paraxylol gelöst, die Lösung mit 20 grm. Phosphorsäure-Anhydrid versetzt und 5 Stunden im Oelbade auf 136—137° C, dem Siedepunkte des p-Xylols, erhitzt.

Die Reaction verläuft dabei unter Austritt eines Molecüls Wasser, welches mit dem Phosphorpentoxyd 2 Molecüle Metaphosphorsäure liefert, nach folgendem Schema.



Die Metaphosphorsäure setzt sich als fester Kuchen ab, von welchem die Lösung des Triphenylmethan-Derivates in überschüssig zu gesetztem p-Xylol klar abgegossen werden

kann. Die gelbliche Flüssigkeit wird nun nach einander mit verdünnter Natronlauge und Wasser behandelt, mit Aether aufgenommen, Letzterer verdunstet und das Residuum fractionirt.

Zunächst ging zwischen 130 und 150° C das nicht in Reaction getretene Paraxylol über, alsdann stieg das Quecksilber im Thermometer bis über 350° C, während ein gelbröthliches Destillat, das Paraxylylparacymylphenylmethan erhalten wurde. Es konnte fast Alles bis auf einen geringen, verkohlenden Rest abdestillirt werden.

Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff betrug 12 grm. aus 30 grm. Carbinol.

Die **Analyse** lieferte folgende Zahlen:

Angewandte Substanz: 0,23695 grm:

Erhaltene CO_2: 0,7937 grm., entsprechend C: 0,2164 grm. C.
Erhaltenes H_2O: 0,1830 grm., entsprechend 0,0203 grm. H.

Gefunden:	Berechnet für $C_{25}H_{28}$:
91,34 % C; 8,56 % H.	91,46 % C; 8,53 % H.

Bromirung des Paracymylphenylketons.

a. Einführung von Brom in die Seitenkette.

20 grm. Keton wurden auf 100° C erhitzt, mit einem Molecül Brom (4,46 ccm = 13,4 grm.) versetzt und im Oelbade drei Stunden auf einer bis nahezu 150° C gesteigerten Temperatur erhalten, bis keine Bromwasserstoffsäure mehr entwich. Das dunkelbraune, dickflüssige Product wurde in Aether gelöst, die Aetherlösung zur Bindung der freien Bromwasserstoffsäure mit Natriumcarbonat-Lösung geschüttelt, gewaschen und über Chlorcalcium entwässert. Die abgelassene Sodalösung enthielt keine Benzoësäure.

Der beim Eindunsten der Aetherlösung bleibende Rückstand entwickelte beim Destilliren grosse Mengen Bromwasserstoffgas. Es wurde deshalb die Fractionirung im luftverdünnten Raume bei 155 mm Luftdruck vorgenommen.

Indessen ging die Abspaltung von Bromwasserstoff sowohl unter diesen Verhältnissen noch fort, als auch, nachdem der Luftdruck auf **30** mm reducirt war.

Es gingen ca. 8 grm. gelbes, ketonähnliches Oel über bei einer Temperatur, welche der Siedetemperatur des reinen Ketons sehr nahe liegt, während im Fractionskolben ca. 6—7 grm. schwarze verharzte Massen zurückblieben.

Das Destillat wurde durch Lösen in Aether und Schütteln mit Sodalösung von etwa noch anhaftender freier Bromwasserstoffsäure befreit und lieferte so ein Product, welches mit Kupfer keine Brom-Reaction mehr gab.

Da das Brom, weil heiss in das Keton eingetragen, in die Seitenkette, und zwar in die Propylgruppe

als die längste, eingetreten sein musste, so lag die Vermuthung nahe, dass, wenn ein Molecül Bromwasserstoff aus der Verbindung abgespalten wird, die Propylgruppe in eine Allylgruppe verwandelt worden wäre.

Doch war auch dieses nicht der Fall; denn wenn ein Körper nach der Formel

$$C_6H_5 - CO - C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & 1. \\ CH{=}CH - CH_3 & 4. \end{cases}$$

entstanden wäre, so hätte diese Verbindung Brom aufnehmen, resp. in Schwefelkohlenstofflösung Brom entfärben müssen, ohne Bromwasserstoffsäure zu entwickeln. Das Destillationsproduct wurde schon durch einige Tropfen Brom braun gefärbt und entwickelte beim gelinden Erwärmen Brom in reichlicher Menge.

Es lässt sich also der Vorgang nur in folgender Weise erklären:

Beim Eintragen des Broms in das erhitzte Keton entweicht neben Bromwasserstoffsäure auch freies Brom. Es bleibt also ein Theil des Ketons unverändert, während ein anderer das Bromid liefert. Beim Destilliren spaltet das Letztere Bromwasserstoffsäure ab, während das reine, nicht in Reaction getretene Keton übergeht und das p-Allylmethyldiphenylketon, als verharzte resp. verkohlte Masse zurückbleibt.

---

b. Einführung von Brom in den Kern.

Zu 20 grm. Keton wurden nach der Willgerodt'schen Methode 1 grm. Eisenpulver und 4,46 ccm. Brom zugefügt, wodurch unter selbstständigem Erwärmen auf ca. 50° C. eine Reaction unter starker Bromwasserstoffentwickelung eintrat. Die Masse blieb eine Nacht hindurch sich selbst überlassen und wurde am folgenden Tage im

Oelbade 3 Stunden zwischen 130—145$_0$ C. erhitzt. Die Entwickelung von Bromwasserstoffsäure hatte allerdings noch nicht völlig nachgelassen, doch wurde die Reaction unterbrochen, da sich in den kältern Theilen des Kolbens Krystalle von benzoësäureähnlichem Aussehen ansetzten.

Das bromirte Keton selbst bildete gleich dem in der Seitenkette bromirten eine dunkelbraune, trägefliessende Masse, welche in Aether gelöst und zur Trennung sowohl von der freien Bromwasserstoffsäure, als auch der event. abgespaltenen Benzoësäure mit Sodalösung geschüttelt wurde.

Die abgelassene, wässrige Unterschicht war durch einen braungelben, pulverförmig ausgeschiedenen Körper getrübt, welcher, abfiltrit und in Salzsäure gelöst, mit Rhodanammonium die Eisenreaction gab.

Die Sodalösung wurde durch Salzsäure zersetzt, mit Aether ausgeschüttelt, die Aetherlösung verdunstet und der Rückstand der Sublimation unterworfen. Es resultirten die gut ausgebildeten Krystalle der Benzoësäure vom Schmp. 122°C.

Die Aetherlösung lieferte beim Fractioniren ca. 5 grm. eines dünnflüssigen Körpers, welcher sich als Bromcymoe vom Sdp.232° C. erwies.

Es wird also das Keton durch Einführung von Brom in den Kern in der ebenbeschriebenen Weise gespalten.

Aehnlich wie dieser Versuch verliefen andere, bei welchen beide Componenten in Chloroform, resp. Schwefelkohlenstoff gelöst, theils für sich gemischt, theils mit Eisen im geschlossenen Rohre einige Stunden bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurden. Desgleichen ein letzter Versuch, bei welchem als Brom-Ueberträger ca. 5% Jod verwendet wurden.

Versuche, Cyanwasserstoffsäure zum p-Cymylphenylketon zu addiren.

20 grm. Keton wurden über etwas mehr, als 1 Molecül (6 grm.) verriebenes, mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtetes Cyankalium geschichtet und, um das Keton flüssiger zu machen, ca. 5 grm. Aether hinzugefügt.

Mittelst einer Bürette wurde dann die berechnete Menge, rauchender Salzsäure unter Abkühlung hinzugesetzt. Nach ungefähr 2 Stunden, während welcher Zeit häufig umgeschüttelt war, wurde die Aetherlösung vom Salzrückstande abgegossen; nachdem der Aether abdestillirt war, wurde das zurückbleibende Oel mit dem doppelten Volum stärkster, bei 0° C. gesättigter Salzsäure gemischt, welche indessen keine klare Lösung bewirkte, wie dies von Tiemann und Friedländer[1]) bei der analogen Darstellung des Mandelsäure-Nitrils beobachtet wurde. Nur färbte es sich etwas dunkler, nachdem es eine Nacht mit der Salzsäure in Berührung gewesen. Am nächsten Tage wurde die Mischung zwei Stunden hindurch gekocht, dann, um die freie Salzsäure und die event. gebildete

Paracymylphenylglycolsäure

zu binden, mit Soda übersättigt und zur Entfernung des unzersetzten Ketons mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherauszug enthielt jedoch fast die ganze Menge des ursprünglich angewandten Ketons (ca. 17 grm.).

Es war also, da auch in der Sodalösung keine organische Säure (durch Zersetzen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether) nachgewiesen werden konnte, keine Blausäure addirt worden.

---

[1]) Berl. Ber. XIV. 1967.

Ein zweiter Versuch wurde in derselben Weise wiederholt, nur wurde das der nascirenden Blausäure ausgesetzte Keton nicht mit Aether verdünnt. Bevor ferner das Reactionsprodukt mit Salzsäure verseift wurde, wurde es zunächst geprüft, ob es überhaupt Stickstoff enthielt. Es konnte jedoch weder durch die Natriumreaction, Berliner Blau erhalten, noch durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd die Bildung von Ammoniak constatirt werden.

Es erhellt also aus diesen Versuchen, dass diese Addition von Cyanwasserstoffsäure an das p-Cymylphenylketon auf gewöhnlichem Wege nicht gelingt.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p-Cymylphenylketon.

Zur Darstellung der Dichlorverbindung des Ketons:

$$C_6H_5 — CCl_2 — C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & 1. \\ C_3H_7 & 4. \end{cases}$$

wurden 30 grm. Keton mit 27 grm. Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler drei Stunden hindurch im Oelbade auf 140—160° C. erhitzt. Das Phosphorpentachlorid hatte sich im Keton zu einer völlig klaren, gelben, öligen Flüssigkeit gelöst. Zur Probe wurden 10 grm. der Verbindung zu destilliren versucht. Bei 110° C. ging das entstandene Phosphoroxychlorid über, während das rückständige Dichlorparacymylphenylketon bei höherer Temperatur, ohne ein Destillat zu geben, verkohlte.

Es wurde deshalb, da die Fractionirung von Dichlorbenzophenon nach Angabe von Arno Behr[1]) ein ähnliches Resultat ergeben, nach der von Kekulé und Franchimont[2]) für das Benzophenonchlorid gegebenen Vorschrift der Rest der Flüssigkeit in einem Apparate der Destillation unterworfen, in welchem mittelst der Bunsen'schen Wasserluftpumpe ein luftverdünnter Raum erhalten wurde, während zu gleicher Zeit eine durch den Verschluss des Siedegefässes eingeführte, mit einer feinen Spitze in die siedende Flüssigkeit tauchende Röhre einen schwachen Luftstrom vermittelte. Auch auf diese Weise konnte das Dichlorid nicht destillirt werden: Sobald das Phosphoroxychlorid übergegangen, bräunte sich die Flüssigkeit und begann, stark Salzsäure zu entwickeln.

[1]) Berl. Ber. III. 75.
[2]) Berl. Ber. V. 909.

Während der Luftdruck nur 55 mm. betrug und das Thermometer 235° C. anzeigte, destillirte eine geringe Menge eines Oeles über, welches bei einer nach Carius ausgeführten Chlorbestimmung nur Spuren von Chlor enthielt.

Im Fractionskolben blieb eine schwarze, theilweise verkohlte, pechartige, leicht zerreibliche Masse zurück.

Dinitroparacymylphenylketon.

$C_{17}H_{16}O(NO_2)_2$

5 grm. Keton wurden in einem Gemisch von 1 Theil conc. Schwefelsäure und 2 Theilen rauchender Salpetersäure von 1,520 spec. Gewichte gelöst und diese Lösung zwei Stunden bei 60—70° C. erwärmt. Beim Eintragen in Wasser schied sich eine weisse schon bei gewöhnlicher Temperatur erweichende Masse aus, deren Aetherlösung zur Entfernung event. gebildeter Nitrosäuren mit verdünnter Sodalösung gewaschen wurde. Die Lösung enthielt einen braungefärbten, bei gewöhnlicher Temperatur erstarrenden unter 100° C. schmelzenden Körper.

Bei einem II. Versuche wurden zwei Lösungen hergestellt, die eine durch Auflösen von 5 grm. Keton in 50 grm. conc. Schwefelsäure, die andere durch Eintragen von etwas mehr Kalisalpeter, als zur Bildung eines Trinitroderivates erforderlich ist, in ebenfalls 50 grm. conc. Schwefelsäure.

Beide Lösungen wurden unter Abkühlung langsam gemischt und einen Tag der Ruhe überlassen.

Beim Eingiessen in Wasser schied sich das Nitroderivat in etwas festeren Flocken aus, als bei dem I. Versuche.

Ein Versuch, das Nitroderivat auf dieselbe Weise darzustellen, wie die Nitrobenzoësäuren, durch Mischung des Ketons mit Salpeter und Eintragen der Mischung in die 4fache Menge conc. Schwefelsäure, gab dasselbe Resultat, wie der II. Versuch.

Dagegen kann die Operation des Nitrirens mit gutem Erfolge in der Weise abgekürzt werden, dass man das Keton in der 10fachen Menge conc. Schwefelsäure löst und nun

langsam unter immerwährendem Abkühlen die nöthige Menge Salpeter einträgt. 10 grm. Keton können so innerhalb 30 Minuten nitrirt werden. Beim Mischen der Lösung mit Wasser hat man darauf zu achten, dass sich Letzteres nicht zu sehr erwärmt. Man erhält so das Nitroketon in weissen Flocken, welche, wie bei Versuch I gereinigt, ein braungelbes Pulver bilden.

Dasselbe ist löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, von heissem Alkohol wird es nur in geringer Menge, von kaltem gar nicht aufgenommen.

Versuche, das Nitroketon zum Krystallisiren zu bringen, misslangen, sowohl bei Anwendung von Eisessig, Benzol und Alkohol, als auch beim partiellen Fällen einer erwärmten Lösung in Aceton durch Wasser.

Eine **Stickstoffbestimmung** liess ein Dinitroparacymylphenylketon erkennen:

0,3205 grm. mit Kupferoxyd gemischter Substanz lieferten beim Verbrennen im Kohlensäurestrome:

bei 747 mm Barometerstand und 10° C Temperatur:

26,2 ccm N.

Letztere nach der Formel

$$\frac{26{,}2\,.\,(747-9{,}15)\,.\,273}{760\,.\,(273+10)}$$

auf 760 mm Barometerstand und 0° C reducirt, stellen sich auf 24,1 ccm N.

Multiplicirt man diese Zahl mit 0,0012562, so beträgt das in grm. ausgedrückte Gewicht des gefundenen Stickstoffes = 0,03027 grm.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{16}O(NO_2)_2$
9,4 % N.	= 8,53 % N.

Oxydation des Ketons.

Bei der Oxydation des p-Cymylphenylketons können theoretisch folgende Säuren als Produkte erwartet werden.

I. Benzoylparapropylbenzoësäure.

$$C_6H_5 - CO - C_6H_3 \begin{cases} COOH & 1. \\ C_3H_7 & 4. \end{cases}$$

76,12 %	C	$C_{17}H_{16}O_3 = 268.$
5,97 %	H	
17,91 %	O	
100,00 %.		

im Baryum- resp. Silbersalz enthaltend:
20,41 % Ba, 28,8 % Ag

II. Benzoylparatoluylpropionsäure.

$$C_6H_5 - CO - C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & 1. \\ C_2H_4 - COOH. & 4. \end{cases}$$

76,12 %	C	$C_{17}H_{16}O_3 = 268.$
5,97 %	H.	
17,91 %	O	
100,00 %.		

im Baryum- resp. Silbersalz enthaltend:
20,41 % Ba, 28,8 % Ag.,

III. Benzoylparatoluylessigsäure.

$$C_6H_5 - CO - C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & 1. \\ CH_2 - COOH & 4. \end{cases}$$

75,59 %	C	$C_{16}H_{14}O_3 = 254.$
5,51 %	H.	
18,89 %	O	
99,99 %.		

im Baryum- resp. Silbersalz enthaltend:
21,3 % Ba, 29,9 % Ag,

IV. Benzoylparapropionbenzoësäure.

$$C_6H_5 - CO - C_6H_3 \begin{cases} COOH\ 1. \\ C_2H_4 - COOH\ 4. \end{cases}$$

68,45 %	C	$C_{17}H_{14}O_5 = 298.$
4,69 %	H.	
26,84 %	O	
99,98 %.		

im Baryum- resp. Silbersalz enthaltend:

31,6 % Ba, 42,18 % Ag.

V. Benzoyltoluylsäure.

$$C_6H_5 - CO - C_6H_3 \begin{cases} CH_3\ 1 \\ COOH\ 4. \end{cases}$$

75,00 %	C	$C_{15}H_{12}O_3 = 240.$
5,00 %	H.	
20,00 %	O	
100,00 %.		

im Baryum- resp. Silbersalz enthaltend:

22,2 % Ba, 31,12 % Ag.

VI. Benzoylterephtalsäure.

$$C_6H_5 - CO - C_6H_3 \begin{cases} COOH\ 1 \\ COOH\ 4. \end{cases}$$

66,66 %	C	$C_{15}H_{10}O_5 = 270.$
3,70 %	H.	
29,63 %	O	
99,99 %.		

im Baryum- resp. Silbersalz enthalteud:

33,82 % Ba, 44,6 % Ag.

VII. Methylparapropylbenzoësäure.

$$COOH - C_6H_3 \begin{cases} CH_3\ 1 \\ C_3H_7\ 4. \end{cases}$$

74,15 %	C	$C_{11}H_{14}O_2 = 178.$
7,86 %	H.	
17,97 %	O	
99,98 %.		

im Baryum- resp. Silbersalz enthaltend:

27,9 % Ba, 37,8 % Ag.

Als Oxydationsmittel wurden angewendet:
a) Kaliumpermanganat,
b) Kaliumbichromat und Schwefelsäure,
c) Chromsäure in Eisessiglösung,
d) Mangansuperoxyd und verdünnte Schwefelsäure,
e) verdünnte Salpetersäure.

---

a. Oxydation mit Kaliumpermanganat.

20 grm. Keton wurden mit einer Chamaeleonlösung (40 : 1000) in Portionen von je 100ccm. versetzt, im Wasserbade unter häufigem Umschütteln bis zur Entfärbung erhitzt, die klare Lösung vom Mangansuperoxyd abgegossen, filtrirt, das restirende unzersetzte Keton wieder zurückgespült und abermals mit 100 ccm. Permanganatlösung behandelt.

Die Oxydation ging, trotzdem während der ganzen Operation erhitzt wurde, sehr langsam von Statten. Um 5 grm. Permanganat zu entfärben, waren beinahe 3 Tage erforderlich.

Die so im Verlaufe von ca. 3 Wochen gesammelten durch etwas suspendirtes Keton trüben Filtrate wurden concentrirt, zur Entfernung des Ketons mit Aether ausgeschüttelt, die abgelassene wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit Salzsäure zersetzt wobei eine starke Kohlensäure-Entwickelung eintrat, und die freie Säure, welche sich in Form einer das Wasser milchig trübenden Substanz ausschied, mit Aether aufgenommen.

Beim Eindunsten der Aetherlösung blieb als Rückstand eine geringe Menge einer gelblichen, harzigklebrigen Masse, welche beim längern Erhitzen im Dampfkasten fest wurde, aber nach 3 Wochen der Aufbewahrung zu einer durchscheinenden, zähen Substanz zusammenschmolz.

Die Ausbeute aus 10 grm. Keton betrug 0,30 grm. dieser Säure.

Silbersalz des durch Permanganat erhaltenen Oxydationsproductes.

Zur Darstellung der Silberverbindung wurde das oben beschriebene Oxydationsproduct mit einer Lösung von überschüssigem Natriumcarbonat erhitzt, die schwach gelb gefärbte Lösung des Natriumsalzes mit Salpetersäure genau neutralisirt und in drei Fractionen mit neutraler Silberlösung gefällt.

Die erste und zweite Fraction fielen ziemlich dunkel aus, die dritte war nur gelblich gefärbt.

Die von 0,3200 grm. der Substanz (III. Fraction) ausgeführte **Silberbestimmung** ergab 0,1385 grm. AgCl., entsprechend 0,10423 grm. Ag.

Gefunden:

32,57% Ag.

Wie aus der Zusammenstellung auf pag. 34—35 ersichtlich, stimmt dieser % Gehalt annähernd auf eine Benzoyltoluylsäure mit 31,12% Ag.

Doch lieferten zwei vom Oxydationsproduct selbst ausgeführte **Elementaranalysen** weder auf Benzoyltoluylsäure, noch auf eine der übrigen Säuren passende Resultate.

I.

0,2650 grm. angewandte Substanz ergaben:
0,7100 grm. CO_2, entsprechend 0,19363 grm. C, und
0,1414 grm. H_2O, entsprechend 0,01571 grm. H.

Gefunden:

73,10% C.; 5,9% H.

II.

0,3590 grm. Substanz ergaben:
0,9590 grm. CO_2, entsprechend 0,26154 grm. C, und
0,1887 grm. H_2O, entsprechend 0,02096 grm. H.

Gefunden:

72,8% C.; 5,8% H.

---

b. Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Das von Beilstein[1]) angegebene Oxydationsgemisch für Ketone: 10 Theile Kohlenwasserstoff, 40 Theile Kaliumbichromat und 55 Theile Schwefelsäure, verdünnt mit dem doppelten Volum Wasser, wurde von Popow[2]) insofern modificirt, als derselbe für je 1 Theil Kohlenwasserstoff: 3 Theile Kaliumbichromat, 1 Theil Schwefelsäure und 10 Theile Wasser empfahl.

Nach letzterer Vorschrift wurden 5 grm. Keton mit einer Lösung von 15 Theilen Kaliumbichromat in 50 Theilen Wasser und 5 Theilen Schwefelsäure zunächst im Wasserbade, dann auf freiem Feuer 5 Stunden erhitzt, die ganze Masse mit Aetzbaryt schwach alkalisch gemacht, zum Kochen erhitzt und Kohlensäure bis zur Neutralisation eingeleitet. Das Resultat war als völlig negativ zu bezeichnen, indem im Filtrate, welches das Barytsalz der entstandenen Säure hätte enthalten müssen, durch Schwefelsäure nur Spuren von Baryt zu erkennen waren.

Ein zweiter Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass 12,4 grm. Kaliumbichromat (d. h. diejenige Menge, welche nöthig ist, um in 10 grm. Keton eine Methylgruppe in die Carboxylgruppe überzuführen) in 33 grm. verdünnter (1 + 4) Schwefelsäure gelöst wurden. Ferner wurden 10 grm. Keton in 30 grm. conc. Schwefelsäure, verdünnt mit dem gleichen Volum (17 grm.) Wasser, eingetragen und beide Flüssigkeiten unter Abkühlung gemischt.

Es war dieses nach vielfach vorher angestellten Versuchen das beste Mengenverhältniss, da die Oxydation weder beim Mischen der einzelnen Ingredienzen, noch beim Erwärmen auf dem Dampfbade eintrat, sondern erst

[1]) Annalen der Chemie 133. 41.
[2]) Annalen der Chemie 161. 291.

beim Kochen auf freiem Feuer vor sich ging. Man ist also in der Lage, dieselbe sehr bequem reguliren zu können.

Obgleich nun das Erhitzen mit grösstmöglicher Vorsicht und sehr langsam geschah, resultirten dennoch ca. 8 grm. unzersetztes Keton und nur eine verschwindend kleine Menge eines halbflüssigen, harzigen Oxydationsproductes.

c. Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung.

Von dieser Oxydationsmethode wurden insofern bessere Resultate erwartet, weil man einerseits mit genau berechneten Mengen arbeiten kann, und andrerseits das Keton in dem zur Lösung der Chromsäure angewandten Eisessig leicht löslich ist, während bei den frühern Methoden das Keton in den Lösungen der betr. Oxydationsmittel nur suspendirt war.

Die Menge der Chromsäure war so berechnet, dass man mit Sicherheit eine Benzoylterephtalsäure erwarten konnte. 10 grm. Keton wurden demnach in 10 grm. Eisessig gelöst und mit einer heissgesättigten Lösung von 34 grm. Chromsäure in Eisessig versetzt. Es trat selbst beim langsamen Mischen der beiden Lösungen lebhafte Kohlensäure-Entwickelung ein, welche stetig fortschritt, bis nach ca. $^3/_4$ Stunden sämmtliche Chromsäure in grünes Chromacetat übergeführt war.

Beim Eingiessen der Lösung in Wasser wurde das Letztere milchig getrübt. Nach dreistündigem Stehenlassen schied sich ein gelbes Oel ab, welches sich vom ursprünglichen Keton nur durch eine etwas festere Consistenz unterschied. Beim Filtriren blieb es zurück. Es wurde sodann in Aether gelöst, mit Sodalösung geschüttelt, die Natronlösung mit Salzsäure zersetzt und die entstandene geringe Trübung durch Aether geklärt. Der abdunstende Aether hinterliess jedoch nur eine Spur eines braungelben, harzigen Körpers.

Da als Oxydationsproduct die feste Benzoylterephtalsäure hätte entstehen müssen, thatsächlich aber nur eine äusserst geringe Menge einer halbflüssigen Substanz erhalten war, trotzdem sämmtliche Chromsäure verbraucht war, da ferner das Gewicht des unzersetzt gebliebenen

Ketons 4 grm. betrug, so konnte vielleicht noch eine Spaltung zu Benzoësäure eingetreten sein. Um Letzteres festzustellen, wurde das grüne, Chromacetat und freie Essigsäure enthaltende Filtrat mit Wasserdämpfen destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der Aetherlösung blieb ausser einer kleinen Quantität Essigsäure kein Rückstand.

Bei einem Versuche, das Keton mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure zu oxydiren, konnte ebenfalls kein greifbares Resultat erzielt werden, indem die völlige Verbrennung hier ebenso energisch vor sich ging, als bei Anwendung von Chromsäure.

d. Oxydation mit verdünnter Salpetersäure.

Die Oxydation mit Salpetersäure von 1,10 spec. Gew. wurde theils durch Kochen in mit aufgesetztem Kühler versehenem Kolben über freiem Feuer, theils durch Erhitzen im geschlossenen Rohre ausgeführt.

Da bei der ersten Operation nur eine klebrige, viel unzersetztes Keton enthaltende Masse gewonnen wurde, von welcher weder die Barytbestimmung, noch die Elementaranalyse auf eine der auf pag. 34—35 aufgeführten Säuren stimmende Zahlen gab, wurde das Keton nach der zweiten Methode behandelt.

Anfangs bildeten sich beim Erhitzen auf 160—170° C. auch hier verharzte Massen, welche erst fest wurden, als die Erhitzung bis auf 250° C. gesteigert wurde.

Die Ausbeute war unter diesen Umständen eine sehr gute, indem 1 grm. Keton mit 15 ccm verdünnter Salpetersäure 4 Stunden hindurch auf 250° C. erhitzt, ca. 0,8 grm. festes, bei 247° C. schmelzendes Oxydationsproduct gab. Die durch metallisches Natrium eruirten geringen Mengen von Nitroverbindungen wurden in bekannter Weise durch Zinn und Salzsäure beseitigt. Der Schmelzpunkt wurde dadurch auf nahezu 290° C. erhöht, also auf dieselbe Temperatur gebracht, bei welcher auch die von Larsen[1]) aus dem p-Xylylphenylketon erhaltene

Benzoylterephtalsäure

schmolz. Die Vermuthung, dass das obige Oxydationsproduct identisch ist mit der eben genannten Benzoyl-

[1]) Freiburger Dissert. 1886.

terephtalsäure, bestätigten sowohl die Elementaranalysen, als auch die Silberbestimmung des Silbersatzes.

I. Analyse.

Angewandte Substanz: 0,2258 grm.,
CO^2: 0,5510 grm., entsprechend C: 0,15027 grm.
Wasser: 0,0810 grm., entsprechend H: 0,009 grm.

Gefunden:

66,54% C., 3,98% H.

II. Analyse.

Angewandte Substanz: 0,2416 grm.
CO^2: 0,5874 grm., entsprechend C: 0,1602 grm.
Wasser: 0,0891 grm., entsprechend H: 0,0099 grm.

Berechnet: für $C_{15}H^{10}O^5$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 66,66%.	C = 66,54	—66,3%
H = 3,70%.	H = 3,98	—4,09%.

Benzoylterephtalsaures Silber.

$$C_6H_5 — CO — C_6H_3 \begin{cases} COO\ Ag\ 1. \\ COO\ Ag\ 4. \end{cases}$$

Zur Darstellung desselben wurde eine mit Natriumcarbonat schwach übersättigte Lösung der Säure mit verdünnter Salpetersäure genau neutralisirt, und mit Silberlösung gefällt.

Es schied sich das Silbersalz sofort chlorsilberartig ab, zeigte jedoch beim Auswaschen eine ziemlich beträchtliche Löslichkeit in Wasser. Eine wegen der beim schnellen Erhitzen plötzlich eintretenden Zersetzung vorsichtig ausgeführte **Analyse** desselben führte zu folgenden Zahlen:

Angewandte Substanz: 0,5428 grm. Erhaltene Menge Ag: 0,2393 gr.

Gefunden:	Berechnet:
44,08% Ag.	44,6% Ag.

Wie aus Vorstehendem hervorgeht, ist man nur durch verdünnte Salpetersäure im Stande, eine der angewandten Ketonmenge einigermassen entsprechende Quantität Säure zu erhalten. Doch verläuft auch hier, analog der von Larsen gemachten Beobachtung, die Oxydation gegen die gewöhnliche Regel, nach welcher verdünnte Salpetersäure nur eine Seitenkette in die Carboxylgruppe überführt.

Da bei Anwendung von Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat die Ausbeute nur 2—3% beträgt durch Chromsäure und Mangansuperoxyd fast Alles verbrannt wird, so muss für die ebengenannten Oxydationsmittel angenommen werden, dass die Oxydation, wenn sie in einer Seitenkette begonnen, sofort durch das ganze Molecül geht, ohne selbst eine Spaltung zu Benzoësäure zu gestatten.

Dass in den geringen Mengen der durch die zuletzt genannten Sauerstoffüberträger erhaltenen Oxydationsproducte Gemenge der auf pag. 34—35 verzeichneten, theoretisch möglichen Säuren enthalten sind, ist sehr wahrscheinlich. Es geht dieses sowohl aus der Silberbestimmung, als auch aus der Elementar-Analyse der durch Permanganat erhaltenen Säure hervor, welche auf ein Gemisch von Säuren immerhin stimmen. Voraussichtlich wird man die so geringen Ausbeuten vergrössern können, wenn es gelingt, einen Körper zu finden, welcher das Oxydationsmittel und das Keton löst, die gebildete Säure aber ausfallen lässt.

Condensationsversuche.

Die Einwirkung starker Hitze auf organische Körper, besonders der aromatischen Gruppe, ist schon vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen und hat zu interessanten Resultaten geführt. Doch sind diese Reactionen meistens complicirterer Natur, weil bei derjenigen Temperatur, bei welcher überhaupt eine Einwirkung stattfindet, ein Theil der Substanz gleich einer weitergehenden Zersetzung unterliegt.

Die primäre Wirkung der Hitze auf aromatische Kohlenwasserstoffe besteht in den meisten Fällen in einer Condensation unter Abspaltung von Wasserstoff. So entsteht aus dem Benzol: Diphenyl und Diphenylbenzol, aus dem Dibenzyl: Stilben und Phenanthren, aus dem Benzyltoluol: Anthracen etc.

Doch nicht nur die Kohlenwasserstoffe unterliegen dieser Wirkung einer erhöhten Temperatur. Von den sauerstoffhaltigen Körpern sind es vorzugsweise die Ketone welche, entweder für sich erhitzt, oder in Dampfform über glühenden Zinkstaub oder Bleioxyd geleitet, ein interessantes Verhalten zeigen.

Kurze Zeit nach der Veröffentlichung der Friedel-Crafts'schen Synthese erhielten Ador und Rilliet[1]) durch längeres Erhitzen des Dixylylketons unter Wasserabspaltung einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{17}H_{16}$, das Trimethylanthracen.

Um diese Elimination des Wassermolecüls genauer zu studiren und Rechenschaft zu erhalten über die relative Stellung der beiden Gruppen CO und CH_3, stellten sie die drei Phenylketone des Toluols dar, indem sie auf die mittelst Phosphorpentachlorid erhaltenen Chloride

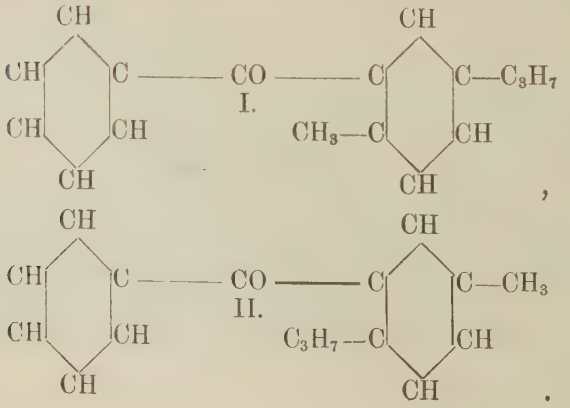
[1]) Berl. Ber. XI. 399.

der drei Toluylsäuren Benzol und Aluminiumchlorid einwirken liessen und auf diese Weise drei Ketone erzielten, in welchen die CH_3-Gruppe des Toluolrestes zur CO-Gruppe in der Ortho-, resp. Meta-, resp. Parastellung sich befand.

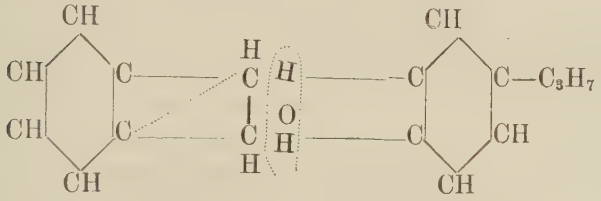
Das acht Tage hindurch zum Sieden erhitzte 1. 4. Keton, verlor weder Wasser, noch bildete sich Anthracen. Das 1. 3. Keton gab ebenfalls beim Erhitzen weder Wasser noch Anthracen, während dagegen das 1. 2. Keton, in welchem also die CH_3 Gruppe direct neben der CO Gruppe steht, sehr leicht Wasser abspaltet und auch beim Erhitzen mit Zinkstaub ausschliesslich und in grosser Menge Anthracen liefert.

Diese Untersuchungen bestätigen einerseits, dass das Anthracen ein 1. 2. Derivat ist, und zeigen andrerseits beziehentlich der CH_3 und CO-Gruppen deutlich, dass nur die **Orthostellung** die intermoleculare Condensation dieser beiden Reste gestattet.

Bei dem von mir dargestellten p.-Cymylphenylketon sind in Betreff der Stellung der Benzoylgruppe nur zwei Fälle möglich: nämlich erstens, dass die C_6H_5CO-Gruppe neben der **Methylgruppe**, und zweitens, dass sie neben der **Propylgruppe** des Cymols steht:



Die erste Verbindung sollte, analog der Bildung eines Trimethylanthracens aus dem Dixylylketon, ebenfalls durch Wasserabspaltung ein propylirtes Anthracen geben, dessen Entstehung nach folgender Formel abzuleiten ist:



Die zweite Verbindung kann kein Anthracenderivat liefern, da die zu seiner Bildung erforderliche Methylgruppe zur Benzoylgruppe in der Parastellung sich befindet. Folglich liesse sich in der Voraussetzung, dass die eben aufgestellten Sätze ohne Ausnahme richtig sind, aus dem Entstehen oder Nichtentstehen des Propyl-Anthracens feststellen, welches der beiden Isomeren in dem vorliegenden Keton repräsentirt ist.

Der erste Versuch der Anhydrisirung des Ketons wurde mit Phosphorsäure-Anhydrid ausgeführt, indem 10 grm. Keton, mit der molecularen Menge Phosphorpentoxyd gemischt kurze Zeit auf etwa 70—80° C. erwärmt wurden. Es färbte sich die Reactionsmasse sofort dunkel unter Abscheidung von Kohle, und konnte zwar durch Aufkochen mit Wasser, Schütteln mit Sodalösung und Aether ein halbflüssiger Körper isolirt werden, welcher jedoch bei einem Versuche, denselben zu sublimiren, unter Verbreitung angenehmer, aromatischer Dämpfe, ohne ein Sublimat zu geben, völlig verkohlte.

Alsdann wurde die von Ador und Rilliet[1]) empfohlene Methode befolgt. 30 grm. Keton wurden in einem mit ca. 10 cm. langem aufgesetztem Rohre versehenen Kolben 7—9 Tage hindurch in lebhaftem Sieden erhalten. Der Kolbeninhalt färbte sich nach Verlauf eines Tages zwar etwas dunkler, doch konnte im aufgesetzten Rohre eine Wasserabscheidung nicht wahrgenommen werden, welche erst am zweiten bis dritten Tage und auch dann nicht in allzugrosser Menge erfolgte. Nach acht Tagen war das erkaltete Cymophenon zu einer schwarzbraunen, pechartigen Masse geworden mit glänzendem, muschelartigem Bruch.

Sie wurde zerrieben, zur Entfernung noch etwa unzersetztem Ketons eine Stunde lang mit Alkohol macerirt, die alkoholische Lösung abgesaugt, der Filterrückstand getrocknet und zunächst mit Sand, später mit Zinkstaub der Sublimation unterworfen.

Es resultirten gelb bis braun gefärbte Blättchen von anthracenähnlichem Aussehen, deren Schmelzpunkt jedoch weit unter dem des Anthracens (bei 158° C.) lag. Die Menge des erhaltenen Körpers betrug aus 30 grm. Keton ungefähr 0,40 grm. Da derselbe trotz zweimaligem Sublimiren immer noch gelbbraun gefärbt blieb, so wurde er in siedendem Weingeist gelöst und durch einfaches Erkaltenlassen der Lösung umkrystallisirt. Es schieden sich sofort gelbgrünlich opalisirende Blättchen aus, während die beigemischte färbende Substanz im Alkohol verblieb. Durch öfteres Umkrystallisiren und mehrmaliges Sublimiren wurde der Schmelzpunkt immerwährend erhöht, bis derselbe bei + 209° C. constant wurde.

Die nun ausgeführten Verbrennungen gaben jedoch keine auf Propylanthracen, sondern, wie auch der

[1]) B. B. XI. 399.

Schmelzpunkt schon vermuthen liess, gut auf einfaches Anthracen stimmenden Werthe, wie aus nachstehenden **Analysen** ersichtlich.

I.

Angewandte Substanz: 0,2113 grm.,
erhaltene Kohlensäure: 0,7278 grm., entsprechend C: 0,19848 grm.,
Wasser: 0,1110 grm., entsprechend H: 0,01233 grm.

II.

Angewandte Substanz: 0,2364 grm.,
erhaltene Kohlensäure: 0,8173 grm., entsprechend C: 0,2229 grm.,
Wasser: 0,1264 grm., entsprechend H: 0,01404 grm.

Gefunden:

I. 93,93% C.
5,84% H.
II. 94,29% C.
5,93% H.

Berechnet.

für Anthracen: $C_{14}H_{10}$:
94,38% C.
5,61% H,

für Propylanthracen: $C_{17}H_{16}$:
92,72% C.
7,27% H.

Da nun event. noch ein, durch eine Analyse nicht zu eruirendes Gemisch von Anthracen und Propylanthracen vorliegen könnte, so wurde das Produkt in Eisessig gelöst und mit etwas mehr, als dem 3fachen Gewichte, in Eisessig gelöster, krystallisirter Chromsäure oxydirt: Eine Entwicklung von Kohlensäure fand dabei nicht statt.

Die resultirende dunkelgrüne Flüssigkeit wurde in

Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und bis zum Nachlassen der sauren Reaction ausgewaschen. Die Quantität desselben betrug nahezu die theoretisch berechnete Menge von **Anthrachinon.** Dasselbe wurde mit Natriumcarbonatlösung im Wasserbade erhitzt, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt: Im Falle, dass ein Gemisch von Anthracen und Propylanthracen vorgelegen hätte, hätte bei der Oxydation mit Chromsäure unter Kohlensäureentwicklung eine Anthrachinoncarbonsäure gebildet werden müssen, deren Natriumsalz beim Ansäuern mit Salzsäure die Säure hätte abscheiden müssen. Da indessen Letzteres nicht geschah, so ist durch diesen Versuch unzweifelhaft festgestellt, dass der durch Erhitzen des p-Cymylphenylketons entstandene Körper nur Anthracen ist.

Das Oxydationsproduct lieferte beim Sublimiren die charakteristischen Nadeln des Anthrachinons vom Schmelzpuncte 271° C.

Analyse.

0,2216 grm. Substanz, vorsichtig im Sauerstoffstrome verbrannt, ergaben:

0,6550 grm. CO_2, entsprechend 0,1786 grm. C,

und: 0,0838 grm. H_2O, entsprechend: 0,00931 grm. H

Gefunden:

80,59% C; 4,20% H.

Berechnet für Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$:

80,76 % C; 3,84 % H.

Diese auf den ersten Blick vielleicht auffällig erscheinende Bildung von Anthracen findet ihre leichte und einfache Erklärung in der neuerdings von verschiedenen Seiten (zuerst von Friedel und Crafts) gemachten Beobachtung, dass unter Umständen durch die Aluminium-Reaction eine regressive Umsetzung, näm-

lich eine mehr oder minder weitgehende Entalkylisirung stattfinden kann.

Im Allgemeinen muss, wie vielfache von O. Jakobsen[1]) angestellte Versuche bewiesen haben, angenommen werden, dass bei Gegenwart von Aluminiumchlorid neben den bekannten synthesischen Reactionen, wie:

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5 - CH_3 + HCl$$

auch Reactionen der entgegengesetzten Art, wie:

$$C_6H_5 - CH_3 + HCl = C_6H_6 + CH_3Cl$$

eintreten können.

Am leichtesten geht die Abspaltung von Alkylresten bei Gegenwart von trockener Salzsäure vor sich, wie dieselbe auch bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzoylchlorid und Cymol in entwässertem Schwefelkohlenstoff gebildet wird. Die alkylirten Benzole mit Kohlenstoffreicheren Alkylen sind dem Abbau in der Regel leichter zugänglich, als ihre niederen Homologen. So gewann Jacobsen durch nur 6stündiges Erhitzen von Aethylbenzol mit Aluminiumchlorid im Salzsäurestrome fast 36 grm. reines unter 0° C. erstarrendes Benzol. Doch haben andrerseits wieder Versuche bewiesen, dass für die Abspaltung von Methyl-Gruppen durch Salzsäure eine höhere Temperatur nöthig ist, wie für die Einführung derselben.

Dieses Verhalten zeigt deutlich, wie wichtig es ist, bei der Friedel-Crafts'schen Synthese sich des Schwefelkohlenstoffes als Verdünnungsmittel zu bedienen, welches eine über + 50° C. hinausgehende Erhitzung des Reactionsgemisches unmöglich macht.

Diesem Umstande ist es auch vorzugsweise zuzuschreiben, dass sich bei der Darstellung des p-Cymylphenylketons trotz des 12stündigen Erhitzens eine nur verhältnissmässig geringe, durch die Elementaranalyse nichtnachweisbare Menge von Orthotoluylphenyl-

[1]) Berl. Ber. XVIII. 338.

keton bildete, während Anschütz und Immenhoff[1]) mit Leichtigkeit grosse Mengen von Toluol aus dem mit Aluminiumchlorid auf 160° C. erhitzten Cymol isolirten.

In unsrem Falle ist evident durch Eliminirung der Propylgruppe eine geringe Quantität von Toluphenon, und zwar Orthotoluphenon entstanden, da sich nur dieses[2]) glatt zu Anthracen umsetzt.

Dass aus dem p-Cymylphenylketon keine Anhydrisirung zu einem Propylanthracen zu erreichen war, könnte man nun dem Umstande zuschreiben, dass in dem ersteren die Ketonisirung nicht an einer, der Methylgruppe des Cymols benachbarten Stelle, sondern in Orthostellung zum Propylrest stattgefunden habe. Allein diese Schlussfolgerung, welche nach dem weiter unten geführten Stellungsnachweise in der That unrichtig ist, kann auch, abgesehen von diesem Nachweise, nicht so ohne Weiteres als gerechtfertigt bezeichnet werden, da nicht immer, wenn eine Methylgruppe zur Ketonbindung in Orthostellung steht, die Anhydrisirung und Bildung von Anthracen erfolgt.

So kann z. B. aus dem Phenon des Mesitylens, in welchem doch unzweifelhaft die Ketonbindung eine benachbarte, nicht nur zu einer, sondern sogar zu zwei Methylgruppen ist, unter keinen Umständen — weder durch Erhitzen für sich, noch mit Wasser entziehenden Mitteln, wie Phosphorpentoxyd, Schwefelsäure, Chlorzink etc. — ein Dimethylanthracen erhalten werden[3]).

Desgleichen lieferte auch Pseudocumophenon, beziehentlich der Anhydrisirung zu Dimethylanthracen ein entschieden negatives Resultat.

Es liegt allerdings der Gedanke nahe, dass analog

[1]) Berl. Ber. XVIII. 657.

[2]) Ador und Rilliet Berl. Ber. XII. 2302.

[3]) Markstahler, Freib. Dissert. 1886.

der von Elbs und Larsen[1]) beschriebenen Reaction des Paraxylylphenylketons, welches beim Erhitzen unter Wasseraustritt β-Methylanthracen lieferte, ganz allgemein aus alkylirten Diphenylketonen, welche eine Methylgruppe der Ketonbindung gegenüber in der Orthostellung enthalten, auf diese Weise die alkylirten Anthracene darzustellen sein möchten. Doch hat sich durch die oben beschriebenen Versuche bestätigt, dass diese Methode zur Gewinnung von Alkyl-Anthracenen **keine allgemein** anwendbare ist.

[1]) Berl. Ber. XVII. 2847b.

Paracymylphenylketondisulfonsäure.

$C_{17}H_{16}O(SO_3H)_2$

In reiner conc. Schwefelsäure löst sich das Keton zu einer dunkelbraunen klaren Flüssigkeit auf, ohne sulfonirt zu werden. Giesst man diese Lösung in Wasser, so scheidet sich das Keton, das Wasser milchig trübend, unverändert wieder aus. Ein längeres Erwärmen im Wasserbad oder Oelbad bewirkt allerdings die Bildung einer kleinen Quantität von Sulfonsäure, doch bleibt der grössere Theil des Ketons intact. Es wurde daher nach mehreren Versuchen als Sulfonirungsmittel ein Gemisch von englischer und rauchender (Pyro-)Schwefelsäure angewendet, in welchem sich das Keton unter Erwärmung und Entwickelung von Schwefligsäure-Anhydrid mit braunschwarzer Farbe löst.

Da eine Probe mit Wasser sich noch trübte, so wurde die Mischung im Oelbade ca. $^1/_2$ Stunde auf 60—70° C. erwärmt. Es schied sich nun allerdings beim Versetzen mit Wasser **Oel** nicht mehr ab, doch war zugleich ein Theil des Ketons verkohlt.

Die wässrige Lösung wurde dann durch Bleioxyd vom grössten Theile der Schwefelsäure befreit und schliesslich heiss mit Baryumcarbonat neutralisirt. Da das, das Barytsalz enthaltende Filtrat gelb gefärbt war, das Barytsalz auch nicht krystallirte, sondern nur durch Eindampfen der Lösung in Form eines gelbbraunen Pulvers erhalten werden konnte, so wurde die Lösung mehrere Male mit Schwefelsäure zersetzt und wieder in das Barytsalz zurückverwandelt, bis das Salz nach dem Trocknen nur noch schwach gelb gefärbt war. Ein Versuch, das Barytsalz durch Alkohol aus der concen-

triten wässrigen Lösung zu fällen, war erfolglos, da dasselbe noch in 90%igem Weingeist löslich ist.

Ebensowenig wie das Barytsalz krystallisirt, konnte auch die aus der Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Sulfonsäure krystallisirt erhalten werden. Sie bildet eine schwarzgefärbte, in dünnen Lamellen durchsichtige, zerreibliche, feste Substanz.

Die Analyse des Barytsalzes liess eine Disulfonsäure constatiren:

0,5370 grm. Substanz ergaben beim Glühen und Behandeln mit Schwefelsäure im Platintiegel:

0,2315 grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,1361 grm. Ba.

Gefunden:
25,32% Ba.

Berechnet:
auf $(C_{17}H_{17}OSO_3)_2$ Ba: 17,77% Ba.
auf $C_{17}H_{16}O(SO_3)_2$ Ba: 25,81% Ba

Stellungsnachweis für das Paracymylphenylketon durch Spaltung desselben.

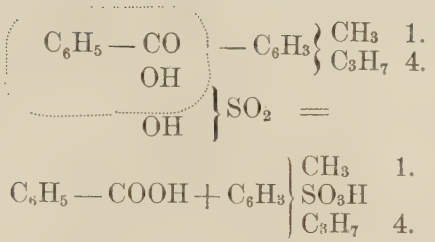
Schon beim Sulfoniren des Ketons wurde die Beobachtung gemacht, dass unter Umständen anstatt der erwarteten Sulfonsäure in Folge von Spaltung des Ketons eine entsprechende Menge Benzoësäure erhalten wurde.

Dieses Verhalten des Ketons fand eine praktische Verwerthung für den Stellungsnachweis. Die Spaltung wurde in folgender Weise ausgeführt:

20 grm. Keton wurden, im Wasserbade erhitzt, mit 100 grm. concentrirter Schwefelsäure, welche mit 15 Tropfen Wasser verdünnt waren, versetzt, drei Stunden weiter erhitzt und in Wasser gegossen. Es schied sich sofort ein flockiger Körper aus, welcher sich bei genauer Untersuchung als Benzoësäure erwies.

Die ganze Flüssigkeit wurde nun mit Baryumcarbonat heiss neutralisirt, das Filtrat eingeengt, mit Schwefelsäure zersetzt und die trübe, Baryumsulfat, Benzoësäure etc. enthaltende, Flüssigkeit im Scheidetrichter mit Aether behandelt: die Aetherlösung wurde sodann eingedampft, der Rückstand sublimirt und so wurden die bei 123° C. schmelzenden Krystalle der Benzoësäure erhalten.

Der chemische Process, welcher bei der Spaltung des Ketons stattfindet, erklärt sich durch folgende Formel



Es muss neben dem benzoësauren Baryt also noch cymolsulfonsaurer Baryt entstanden sein.

Bei dem eben beschriebenen Zersetzen der Barytsalze mit Schwefelsäure musste demnach neben Benzoësäure auch zugleich die gebildete Cymolsulfonsäure abgeschieden werden.

Bei dem dann folgenden Ausschütteln mit Aether wurde die Benzoësäure entfernt, während die Cymolsulfonsäure, als unlöslich in Aether, im Wasser verblieb. Letzteres wurde zur Neutralisation der Schwefel- und Sulfonsäure von neuem mit Baryumcarbonat versetzt und das Filtrat zur Krystallisation gebracht. Dabei schied sich eine gelbliche Salzmasse aus, welche nach öfterem Umkrystallisiren rein weiss erhalten wurde.

Eine **Analyse** des durch Trocknen bei 110° C. vom Krystallwasser befreiten Barytsalzes lieferte auf **cymolsulfonsauren Baryt** stimmende Zahlen:

Angewandte Substanz: 0,4811 grm., Baryumsulfat: 0,1978 grm., Baryum: 0,11626 grm.

Gefunden:
24,17% Ba.
Berechnet:
24,33% Ba.

Die ersten Angaben über Cymolsulfonsäure datiren von Jacobsen[1]) her, welcher durch längeres Er-

[1]) Berl. Ber. XI. 1059.

hitzen des Cymols mit concentrirter Schwefelsäure bei 90—100° C. stets nur eine Cymolsulfonsäure erhielt, und zwar diejenige, welche die Sulfongruppe neben der Methylgruppe enthält, welcher also die Formel:

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & 1. \\ SO_3H & 2. \\ C_3H_7 & 4. \end{cases}$$

zukommt.

Später wiesen jedoch Claus und Cratz[1]) nach, dass beim Sulfoniren des Cymols immer zwei Sulfonsäuren gebildet werden. Neben der α-Säure von Jacobsen entsteht — bei niederer Temperatur allerdings nur in geringerer Menge — stets noch eine zweite Säure, welche durch ein bedeutend leichter lösliches Barytsalz charakterisirt ist, und die bei Einwirkung von Schwefelsäure in höherer Temperatur in grösserer Menge entsteht, also wie es scheint — in Uebereinstimmung mit so manchen ähnlichen Thatsachen — beim Erhitzen aus der α-Säure gebildet wird.

Diese β-Cymolsulfonsäure, deren Barytsalz gar nicht krystallisirt, sondern einen gallertartigen Körper bildet, enthält die Sulfongruppe neben dem Propylrest, entspricht also der folgenden Constitutionsformel:

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & 1. \\ SO_3H & 3. \\ C_3H_7 & 4. \end{cases}$$

Das bei der Spaltung des Ketons erhaltene Barytsalz krystallisirte in kleinen, dachförmig zugespitzten Blättchen, welche sich in kaltem Wasser ziemlich schwer lösen, mithin als α-cymolsulfonsaurer Baryt anzusprechen sind.

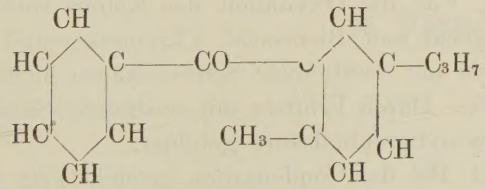
Da sich nun beim Erhitzen des Cymols mit Schwefelsäure **beide** Cymolsulfonsäuren bilden, in unserm Falle

[1]) Berl. Ber. XIII. 901 und XIV. 2141.

aber nur die **α Säure** entstand, so liefert das erhaltene Barytsalz einen sicheren Beweis dafür, dass einerseits die Sulfongruppe an derselben Stelle angelagert ist, an welcher vorher die Benzoylgruppe stand, und dass andrerseits die Benzoylgruppe zur Methylgruppe des Cymols sich in **Orthostellung** befindet.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit dieser Ableitung liefert noch der Umstand, dass bei dem auf pag. 51—52 beschriebenen Abbau der höher methylirten Benzole durch die Friedel-Crafts'sche Synthese aus dem Reactionsgemische: Benzoylchlorid, Cymol und Aluminiumchlorid neben dem p-Cymylphenylketon sich geringe Mengen von Orthotoluylphenylketon bildeten, welches sich dann nach achttägigem Sieden glatt zu Anthracen umsetzte.

Es würde demnach das p-Cymylphenylketon, als ketonisirt in Orthostellung zur kürzeren, in Metastellung zur längeren Seitenkette, folgende Formel beanspruchen:



Zusammenstellung der Resultate.

I. Bei der Chloraluminium-Synthese zur Gewinnung von Ketonen erweist sich die von J. Klein empfohlene Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff als sehr vortheilhaft.

II. Durch Reduction des p-Cymylphenylketons mit Zink in alkalischer Lösung entsteht ohne isolirbare Zwischenprodukte (Pinakon und Pinakolin) der secundäre Alkohol.

III. Brom lässt sich weder in den Kern, noch in die Seitenkette des Ketons glatt einführen.

IV. Nascirende Blausäure bildet mit dem Keton kein Additionsproduct.

V. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht das Dichlorid des Ketons, welches sich beim Destilliren zersetzt.

VI. Durch Nitrirung wird ein Dinitroparacymylphenylketon erhalten.

VII. Für die Oxydation des Ketons sind Kalium-Permanganat und -Bichromat, Chromsäure und Mangansuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure nicht empfehlenswerth. Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure wird Benzoylterephtalsäure gebildet.

VIII. Bei der Condensation entsteht kein β-Propylanthracen. Es bilden sich jedoch geringe Mengen von gewöhnlichem Anthracen durch Anhydrisirung geringer dem p-Cymylphenylketon beigemengter Quantitäten von Orthotoluphenon.

IX. Beim Sulfoniren entsteht eine Disulfonsäure.

X. Durch Spaltung des Ketons mittelst Schwefelsäure wird neben Benzoësäure die α-Cymolsulfonsäure gewonnen und hieraus der Stellungsbeweis geliefert.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt und Herrn Privatdocenten Dr. C. Elbs für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. Br. im Mai 1886.

F. Hartmann.